

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-505316

(43) 公表日 平成10年(1998) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 23/07

C 0 1 G 23/07

B 0 1 J 21/06

B 0 1 J 21/06

M

35/02

35/02

J

C 0 1 B 13/28

C 0 1 B 13/28

33/18

33/18

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-508880

(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 8月25日

(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 2月26日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 1 0 8 4 1

(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 0 6 8 0 3

(87) 国際公開日 平成8年(1996) 3月7日

(31) 優先権主張番号 2 9 9 , 2 0 4

(32) 優先日 1994年8月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 3 7 3 , 9 8 0

(32) 優先日 1995年1月18日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ユニヴァーシティ・オブ・シンシナティ

アメリカ合衆国、オハイオ州 45287-

0829、シンシナティ、ウェリー・ホール

201、メイル・ロケーション 0829

(72) 発明者 ブラトシニス、ソティリス・エマニュエル

アメリカ合衆国、オハイオ州 45249、シ

ンシナティ、ファーウィック・コート

8243

(72) 発明者 ヴェムリー、スリニヴァス

アメリカ合衆国、オハイオ州 45219、シ

ンシナティ、サイオット・ストリート

2920

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック粉体、特に光触媒として有用な二酸化チタンの製造方法

(57) 【要約】

良く制御された結晶性及び表面積特性を有する二酸化チタン粉体を製造するための気相法を開示する。本発明方法は、蒸気相  $TiCl_4$  及び酸素を、外部から加熱される反応帯域で混合する層流拡散火炎反応器中で行うことが好ましい。次に、製造された二酸化チタンを捕集する。炭化水素（例えばメタン）を燃料とする火炎を熱源として使用することが好ましい。適宜、蒸気相ドーパント ( $SiCl_4$  のような) を反応混合物へ添加して製造される二酸化チタンの物理特性を望ましいものとすることができる。特に好適な実施態様において、コロナ電界が、燃焼反応が生ずる帯域（即ち、反応帯域）を横切った位置にある。本発明により製造された高アナターゼ、高表面積の二酸化チタンは優れた光触媒である。また、本発明方法並びに光触媒としてのこれらの生成物の使用を開示する。更に、本発明方法は他のセラミック粉体（二酸化珪素及びスズ酸化物のような）並びに純金属または合金粉体を製造するために有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. 火炎反応器中での二酸化チタン粉体の製造方法において、(a) 反応帯域において、蒸気相  $TiCl_4$  及び  $O_2$  を混合する工程；(b) 炭化水素燃料の燃焼により形成される火炎を使用して前記反応帯域中の混合物を外部から加熱する工程；及び(c) 製造された二酸化チタン粉体を捕集する工程を備えてなることを特徴とする二酸化チタンの製造方法。
2. 火炎反応器が層流拡散火炎反応器である、請求項1記載の二酸化チタンの製造方法。
3. 蒸気相  $TiCl_4$  を層流拡散火炎反応器の中心孔、即ち、中央チューブに装入する、請求項2記載の二酸化チタンの製造方法。
4. 蒸気相  $TiCl_4$  が不活性ガスを液体  $TiCl_4$  を通してバブリングすることにより形成される、請求項3記載の二酸化チタンの製造方法。
5. 不活性ガスがアルゴン、窒素、クリプトン、ヘリウム、塩素及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項4記載の二酸化チタンの製造方法。
6.  $TiCl_4$  蒸気的气体流量が約  $100 \sim 300 \text{ cm}^3/\text{分}$  であり、反応器へ入る  $TiCl_4$  の濃度が約  $7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/分である、請求項5記載の二酸化チタンの製造方法。
7.  $O_2$  を中心孔、即ち、中央チューブに隣接している層流拡散火炎反応器のスリーブに装入する、請求項6記載の二酸化チタンの製造方法。
8.  $O_2$  を約  $0.3 \sim 5.5$  リットル/分の流量をもつ空気として導入する、請求項7記載の二酸化チタンの製造方法。
9. 燃料を蒸気相  $TiCl_4$  及び  $O_2$  を移送するスリーブを取り囲むスリーブにおいて層流拡散火炎反応器へ装入する、請求項3記載の二酸化チタンの製造方法。
10. 反応器への燃料の流量が約  $125 \sim 400 \text{ cm}^3/\text{分}$  である、請求項9記載の二酸化チタンの製造方法。
11. 燃料がメタン、アセチレン、プロパン、エタン、エチレン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項10記載の二酸化チタンの製造方法。

12. 火炎が約827℃(1100K)～約1727℃(2000K)の温度をもち、燃料の実質上完全燃焼を示す青色である、請求項11記載の二酸化チタンの製造方法。

13. 燃焼がメタンであり、TiCl<sub>4</sub>用のキャリアガスがアルゴンである、請求項12記載の二酸化チタンの製造方法。

14. 低温度[約827℃(1100K)～約1227℃(1500K)]及び反応帯域中の短滞留時間(約0.075～約0.1秒)で行われる、請求項13記載の二酸化チタンの製造方法。

15. アルゴン流量が約150～約250cm<sup>3</sup>/分であり、反応帯域中のTiCl<sub>4</sub>濃度が約 $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モル/分である、請求項14記載の二酸化チタンの製造方法。

16. 二酸化チタン粉体の製造方法において、(a)反応帯域において、蒸気相TiCl<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、及び珪素、燐、ゲルマニウム、硼素、スズ、アルミニウム、ニオブ、クロム、銀、金、パラジウム及びそれらの混合物の化合物からなる群から選択されたドーパントを混合する工程；(b)反応帯域中で混合物を外部から加熱する工程；及び(c)形成された二酸化チタン粉体を捕集する工程を備えてなることを特徴とする二酸化チタンの製造方法。

17. 層流拡散火炎反応器中で行われ、かつドーパントが珪素、燐、ゲルマニウム、硼素、スズ、アルミニウム、ニオブ、クロム、銀、金、パラジウム及びそれらの混合物の塩化物からなる群から選択される、請求項16記載の二酸化チタンの製造方法。

18. 混合物が炭化水素燃料の燃焼により形成される火炎により加熱される、請求項17記載の二酸化チタンの製造方法。

19. ドーパントが四塩化珪素である、請求項18記載の二酸化チタンの製造方法。

20. 反応混合物がTiCl<sub>4</sub>量と対比してモル基準で約5%～約10%のSiCl<sub>4</sub>を含有する、請求項19記載の二酸化チタンの製造方法。

21. 請求項1の方法により製造された製品。

- 22. 請求項14の方法により製造された製品。
- 23. 請求項16の方法により製造された製品。
- 24. 請求項20の方法により製造された製品。
- 25. 触媒として請求項21の化合物を利用する光酸化反応。
- 26. 触媒として請求項23の化合物を利用する光酸化反応。
- 27. 触媒として請求項24の化合物を利用する光酸化反応。
- 28. 反応帯域を挟んで、約2～約15 kVの電圧をもつコロナ電界がある、請求項1記載の二酸化チタンの製造方法。
- 29. 火炎反応器が層流拡散火炎反応器である、請求項28記載の二酸化チタンの製造方法。
- 30. コロナ電界が火炎の最高温度帯域に対応するバーナー口より上方で、火炎の両側に水平に設置された2つの針状電極の間に形成される、請求項29記載の二酸化チタンの製造方法。
- 31. 針状電極の両尖端部間の距離が約30～60 mmである、請求項30記載の二酸化チタンの製造方法。
- 32. 電極がバーナー口より約0.5～30 mm上方に位置している、請求項  
31記載の二酸化チタンの製造方法。
- 33. 電界の電圧が約4～12 kVである、請求項32記載の二酸化チタンの製造方法。
- 34. 電界が単極型である、請求項33記載の二酸化チタンの製造方法。
- 35. 反応帯域を挟んで、約2～15 kVの電圧をもつコロナ電界がある、請求項11記載の二酸化チタンの製造方法。
- 36. 蒸気相反応における金属またはセラミック粒子の製造方法において、粒子がコロナ放電電界の存在下で形成されることを特徴とする方法。
- 37. シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、亜鉛酸化物、スズ酸化物、ゲルマニア、硼化物類、窒化物類、炭化物類及びそれらの混合物よりなる群から選択されたセラミック粒子が形成される、請求項36記載の二酸化チタンの方法。

38. 形成されたセラミック粒子がシリカ、チタニア及びスズ酸化物からなる群から選択される、請求項37記載の方法。
39. コロナ放電電界が針状電極間で形成される、請求項38記載の方法。
40. 両電極の距離が約30～60mmである、請求項39記載の方法。
41. コロナ放電電界が約4～12kVの電圧をもつ、請求項40記載の方法。
42. 反応が予備混合型火炎反応器、渦流型反応器及び層流拡散火炎反応器からなる群から選択された反応器中で行われる、請求項41記載の方法。
43. 反応が層流拡散火炎反応器中で行われる、請求項42記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

セラミック粉体、特に光触媒として有用な二酸化チタンの製造方法

ソティリス・エマニュエル・プラトシニス

スリニヴァス・ヴェムリー

ジョージ・ビー・フォトウー

アンドレアス・グッチュ

関連出願の相互参照

本願は、1994年8月31日に出願された米国特許出願番号第08/299,204号の一部継続出願である、1995年1月18日に出願された米国特許出願番号第08/373,980号の一部継続出願である。

本発明の契約上の根元

全米科学財団とシンシナティ大学の間の契約第CTS8957042号に従って、合衆国政府が本発明の権利を有する。

技術分野

本発明は、良く制御された結晶性及び表面積特性をもつ二酸化チタン粉体、二酸化珪素粉体及び酸化アルミニウム粉体、並びにその他のセラミック粉体を製造するための蒸気相法に関するものである。製造された物質は光化学反応において触媒として特に有用である。また、この製造方法は金属及び合金粉末を製造するのに有用である。

発明の背景

二酸化チタン（チタニア）は、顔料、無機質膜、半導体において、並びにガス及び水の精製プロセスの光触媒として広く使用されている。年間、2百万トンを超える二酸化チタンが製造されている；小粒径、狭い粒径分布、球状に

近い粒子及び高純度という長所をもたらすエーロゾル法によってその大半は製造されている。また、エーロゾル法はエネルギー効率もよく、しかも従来の湿式化学操作に付随する多量の液体処理をしなくても済む。他方、従来のエーロゾル法は、極めて複雑で、しかも化学反応、粒子の核生成、凝縮、凝析、凝集、熱と物質移動、及び熱泳動のような物理化学的現象及びメカニズムを含む。これらの操

作の原理はよく理解されておらず、結果として、これらの操作を正確に制御することは難しい。このようなことから工業用反応器の設計、操作及び制御が科学よりもむしろ体験や経験主義に極めて左右される技能によって行われている。

ガス及び液体媒体用の精製プロセスとして光触媒反応を使用することは過去10年にわたって関心が高まってきた。有機質汚染物質を光触媒で分解することは簡単で、低コストで、速く、従って、各方面の精製用途に注目されている。このプロセスでは、近紫外線を用いて触媒粒子を照射して価電子及び正孔の光励起を促進させる。これらの電子及び正孔は触媒粒子の表面に移動し、吸着されている種との還元/酸化（レドックス）反応に関与する。これらのレドックス反応は、酸化、及び或る場合には有機種の灰化（二酸化炭素、水及び/またはHClへの完全酸化）を必然的に伴う高反応性ヒドロキシルラジカルを製造する。有機汚染物質の光触媒分解用に使用されてきた酸化物半導体のうちで、二酸化チタンのアナターゼ結晶相は、光活性及び安定性が高いので、最もよく利用されている。

光触媒反応に関する最近の研究の多くは、市販の二酸化チタン粉体を使って行われている。これらの粉体は、或る場合には、光触媒特性を向上させるために処理されているが、通常、これらの粉体は、本来、光触媒反応用に製造されたものではない。結果として、光触媒反応にとって最も重要な性質、即ち比表面積及び結晶相組成は粉体製造過程で通常最適化されてはいない。更に、前述のように二酸化チタン製造に現在使用されている方法の多くは、表面積及び相組成のような特性を制御することが比較的難しく、また、余り正確ではない。

本発明が実施したことは本明細書中にある。本発明は、二酸化チタン（及び他のセラミック）粉体を調製するための効果的で、容易に制御された方法を提供するものである。特に、本発明では、生成する粉体のアナターゼ相及び表

面積の程度を効果的に制御できる。アナターゼ含量及び表面積を互いに個別に比較的簡単に変化させ、そして最適化できることから、製造された物質は、二酸化チタンのあらゆる用途に有用であって、光酸化反応用の触媒として特に有用である。

ニューヨーク市のアカデミック・プレス (Academic Press) 発行、ハイディ (G. M. Hidy) 編集のエ어로ゾル及び大気化学 (Aerosols and Atmospheric Chemistry) 45-55頁 (1972年) によると、フェルメンティ (Fermenti, M.) らは、酸素-水素拡散炎の中で  $\text{TiCl}_4$  を酸化して二酸化チタン粒子を調製している。 $\text{TiCl}_4$  を吸引によって反応領域に導入すると、流量を制御することは難しい。彼らは、生成した粒子の形態が火炎中の前駆体の濃度及び滞留時間の関数であることを見出した。二酸化チタンの調製に当たってはドーパント及び電界は使用されなかった。

ファラデー・シンポジウム・ケミカル・ソサイエティ (Farad. Symp. Chem. Soc.) 7:63頁 (1973年) によると、ジョージ (George, A. P.) らは、予備混合した火炎中で二酸化チタンの製造を研究して、生成物粒子が自己保存的粒径分布をすることを見出した。

1992年8月12日に公告された、チオキサイド・グループ・サービス社 (Tioxide Group Services, Ltd.) の英国特許明細書第2, 252, 707号は、紫外線を用いた減成可能な有機物質 (例えば、クロロフェノール) の分解方法、及びアナターゼ型二酸化チタンを付着させたディスクから成る光分解触媒を記載している。二酸化チタンは、好ましくは  $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲の高表面積をもつことが開示されている。この二酸化チタン物質の製造方法は開示されていない。1992年11月17日に発布されたアーウィン (Urwin) 等の米国特許第5, 163, 626号明細書も参照されたい。

オリス (Ollis) らは、環境科学技術 (Environ. Sci. Technol.) 25 (9) : 1523頁 (1991年) に、光触媒反応を用いて水中の汚染物質を分解することを記載している。二酸化チタンは有効な光触媒であることが教示されているが、使用した二酸化チタンの物理的特性については殆ど論じられていない。使用した二酸化チタンは  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の粒径をもつことが教示されている。

オカモト (Okamoto) らは、日本化学会英文誌 [Bull. Chem. Soc. Jpn.] 58 : 2023頁 (1985年) で、アナターゼ型二酸化チタン粉体を用いたフェノールの光触媒による分解を論じている。この粉体の平均粒径は  $0.76 \sim 1.88 \mu$



mの間である。

1990年1月9日に発布されたローバートソン (Robertson) の米国特許第4,892,712号明細書は光触媒反応を用いる流体精製用反応器を記載している。アナターゼ型二酸化チタンが光触媒として有用であると教示されている。しかしながら、使用した二酸化チタンの物理的特性について詳細に論じておらず、特に表面積については論じられていない。

1993年3月30日に発布されたブランド (Brand) らの米国特許第5,198,403号は、全てアナターゼ結晶相からなるか、或いは主としてアナターゼ結晶相からなり、 $40 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $75 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつ二酸化チタンを用いた触媒物質の製造方法を記載している。

カーボンブラックの製造過程で反応体中にイオンを導入すると、生成する生成物の粒径を小さくするのに効果的であることが既に教示されている。アルカリ金属を反応流に添加することによるか [ハynes (Haynes) らの、燃焼に関する第17回 (国際) シンポジウムの会報、燃焼研究所 (Proceedings of the Seventeenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute)、1365頁 (1979年)]、或いは電界/磁界を用いること (1992年12月15日に発布されたソビエト特許第1,781,260号) によってイオンを製造することができる。これらの開示は、イオンの存在がカーボンブラック生成物の結晶構造に影響を及ぼすことについて何ら示唆していない。

反応体に電界を印加してイオン化した後に、該反応体を二酸化珪素の製造の燃焼帯域に入れることによって、小粒径生成物を製造することができることも示唆されている。1982年8月7日に発布されたソビエト特許第948,881号、及びハーデスティ (Hardesty) 及びワインベルグ (Weinberg) の、燃焼に関する第14回 (国際) シンポジウムの会報、燃焼研究所 (Proceedings of the Fourteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute)、907頁 (1973年) を参照されたい。この技術が二酸化珪素生成物

の結晶構造に影響を及ぼすか、否かについての教示はこれらの開示の中にはない。

燃焼帯域の外側に配置された固定式平板スクリーン電極によって印加される電界を用いる拡散火炎反応器中での二酸化チタンの製造は教示されている。カツ (Katz) らの、燃焼に関する第23回 (国際) シンポジウムの会報、燃焼研究所 [Proceedings of the Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute], 1733頁 (1990年) を参照されたい。上述の電界の使用は、二酸化チタンの粒径を大きくすることをこの研究は示唆した。

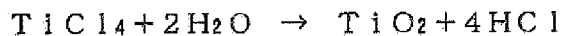
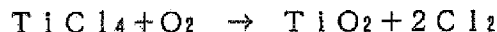
#### 発明の要約

本発明は、(a) 反応帯域において蒸気相  $TiCl_4$  及び  $O_2$  を混合する工程；(b) 前記反応帯域において前記混合物を外部から加熱する工程；及び (c) 生成した二酸化チタン粉体を捕集する工程を備えてなる二酸化チタンの製造方法に関する。

本発明の方法は、炭化水素燃料、特にメタンの燃焼を使用して火炎を提供する拡散火炎反応器中で行うことが好ましい。好適には、ドーパント ( $SiCl_4$  のような) を反応混合物に添加して、生成する二酸化チタンの特性を所望の通り変ることができる。また、アルゴンのような不活性ガスを液体  $TiCl_4$  に通してバブリングし、このガスを反応帯域へ導くことによって、蒸気相  $TiCl_4$  を反応に添加することが好ましい。特に好ましい実施態様では、燃焼が起こる反応体を挟んでコロナ電界が設置される。このコロナ電界の使用は、高表面積をもち、かつ低ルチル含量 (高アナターゼ含量) の粒子の製造を最大限にする。本発明方法を用いて製造される生成物、及び光触媒としての該生成物の使用も本明細書の請求の範囲に記載されている。本発明方法、特にコロナ電界を利用する実施態様は、種々のセラミック粉体、及び金属又は合金粉体さえも製造することができる。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、 $TiCl_4$  の酸化/加水分解によって二酸化チタン粉体を合成する方法に関する。化学的に見ると、本発明で行われる反応は、次のようである：



本明細書において定義される方法は、次の3つの基本的工程から成る：  
（１）反応体を一緒に混合する工程、（２）反応混合物を外部から加熱する工程、及び（３）反応中に生成した二酸化チタン粉体を捕集する工程。これらの工程の正確な詳細は後述する通りである。特定の実施態様及び実施例は本明細書において説明しているが、本発明は、本明細書中に特に開示された実施態様及び実施例の自明の変更の全ての範囲を包含するものであることを理解されたい。本明細書に記載される全てのパーセント及び比率は、他に特記しない限り、「重量」によるものである。

#### 混合工程

混合工程は反応器中で行われる。この反応器は、反応体（ $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、及び適宜ドーパント）を蒸気相で混合した後、外部加熱することができる任意の容器または帯域を包含することができる。火炎反応器が該反応器の好ましいクラスである。火炎反応器の中では反応体は蒸気相で存在し、火炎によって加熱される。該反応器の1つの例は、種々の反応体が、混合された後に、反応が起こる火炎に導かれる予備混合型火炎反応器である。このタイプの反応器は当業界では公知であり、例えば参照することによって本明細書に組み入れられる、ジョージ（George. A. P.）らの、ファラデー・シンポジウム・ケミカル・ソサイエティ（Farad. Symp. Chem. Soc.）7：63頁（1973年）に記載されている。別のタイプの反応器は、渦流型反応器である。拡散火炎反応器は、反応条件をより良好に制御することによってより高品位の二酸化チタン生成物を提供できるものであるために、本発明で使用するのに好ましいのは拡散火炎反応器（特に層流拡散火炎反応器）である。本発明で有用なタイプの層流拡散火炎反応器は、参照することにより本明細書に組み入れられているフトー（Fotou）、プラチニス（Pratsinis）及びバロン（Baron）の、火炎反応器における超微粒子によるシリカ繊維のコ

ーティング、ケミカル・エンジニアリング・サイエンス（Coating of Silica Fibers by Ultrafine Particles in a Flame Reactor, Chem. Eng. Sci.）49：1651

頁(1994年)(特に、実験の節の第1図及び第1パラグラフを参照されたい)、及びニューヨーク、アカデミック・プレス(Academic Press)発行、ハイディ(G. M. Hidy)編集のエーロゾル及び大気化学(Aerosols and Atmospheric Chemistry) 45-55頁(1972年)の中でフェルメンティ(Fermenti)らに記載されている。層流拡散火炎反応器は、通常厚さ1mmの5本の同心石英チューブからなるものである。中央のチューブの直径は2mmであって、連続しているチューブの間隔は1mmである。反応器の中の同心チューブの数及びその寸法は、特定の反応の必要条件に依存して変化させることができる。この反応器の構造は、光ファイバーの製造並びにヒュームドシリカの合成でも採用されている吹管と類似ものである。パウリスタ(Baurista, J. R.)らのジャーナル・オブ・エーロゾル・サイエンス(J. Aerosol Sci.) 22: 667頁(1991年)を参照されたい。

TiCl<sub>4</sub>反応体は蒸気相で反応器の中へ導入される。本発明において、TiCl<sub>4</sub>を蒸気相で供給する方法は問わない(例えば、吸引法又はエアロゾル化法)。しかしながら、TiCl<sub>4</sub>蒸気を、不活性ガスを液体TiCl<sub>4</sub>を通してバブリングさせることにより発生させ、ガス(TiCl<sub>4</sub>蒸気を含む)を反応帯域へ導くことが好ましい。この操作は、反応帯域中でのTiCl<sub>4</sub>流量及び濃度を正確に制御する。本明細書において使用する述語「不活性」は、使用されるガスが、TiCl<sub>4</sub>及び本明細書において定義される他の反応体との化学反応に対して不活性であることを意味する。該ガスは、無水状態であることが好ましい。こういう機能の点から、使用するのが好ましいガスは、アルゴン、窒素、ヘリウム、クリプトン、塩素及びそれらの混合物を包含する。本発明で使用するのに特に好ましいのはアルゴンである。

本発明において、層流拡散火炎反応器を使用するときは、アルゴンガス/TiCl<sub>4</sub>蒸気は、火炎反応器の中央のチューブに通して導入するのが好ましい。本発明方法において使用されるTiCl<sub>4</sub>ガスの流量は、通常約100 cm<sup>3</sup>/分～約300 cm<sup>3</sup>/分であり、好ましくは約150 cm<sup>3</sup>/分～約250 cm<sup>3</sup>/分である。この流量(液体TiCl<sub>4</sub>の温度と共に)は、反応帯域

に存在するTiCl<sub>4</sub>濃度が実質的に決まる。本発明で有用なTiCl<sub>4</sub>蒸気の濃

度範囲（反応帯域において）は約 $7 \times 10^{-5}$ モル/分～約 $1 \times 10^{-2}$ モル/分であり、好ましくは約 $1 \times 10^{-4}$ モル/分～約 $5 \times 10^{-3}$ モル/分である。アルゴンガス中のTiCl<sub>4</sub>蒸気の正確な濃度は、バブリングされるアルゴンガスが通過する液体TiCl<sub>4</sub>を加熱することによって制御できる。液体TiCl<sub>4</sub>の温度が高ければ高いほど、TiCl<sub>4</sub>蒸気の濃度は高くなる。このような観点から、流される、即ち、バブリングされるアルゴンが通過するTiCl<sub>4</sub>は約20℃～約100℃の温度をもつことが好ましい。

TiCl<sub>4</sub>/アルゴン流量（酸素、燃料、及びもし使用すればドーパントの流量も一緒に）は、反応帯域中の反応体の滞留時間の決定に役立つ。この滞留時間は、生成する最終二酸化チタン生成物の特性に影響を与える。該流量が大きくなると、反応帯域での滞留時間は短くなり、それによって製造される生成物の比表面積が大きくなる。これは、反応帯域でのTiCl<sub>4</sub>濃度の増加が製造される生成物の比表面積を減少させるという事実によって相殺される。従って、滞留時間及びTiCl<sub>4</sub>濃度は、所望の二酸化チタン表面積を得るために釣り合わさなければならない。

本発明方法で使用する他の必要な反応体は、酸素ガスである。酸素は、純酸素のような任意の形態で反応系へ導入することができるが、濾過済みの空気として反応系へ導入することが好ましい。慣用の濾過方法を使用することができる。酸素を第2チューブ（即ち、TiCl<sub>4</sub>反応物を移送している中央のチューブにすぐ隣接のチューブ）で拡散火炎反応器に導くのが好ましい。濾過済みの空気を使用するときは、反応器にへの該空気の流量は通常約0.3～約5.5リットル/分、好ましくは約0.5～約2.5リットル/分である。反応器に入る空気（酸素）の流量が多ければ多いほど、反応帯域における反応体の滞留時間は短くなり、そして製造される二酸化チタンの表面積は大きくなる。

また、本発明で使用する反応混合物は、適宜蒸気相でドーパント物質を添加して、製造される二酸化チタンの物理的特性に良い効果を提供することができる。ドーパントをTiCl<sub>4</sub>反応体と予め混合した後に反応帯域へ入れるか

、またはTiCl<sub>4</sub>反応物とドーパントを反応帯域中で混合してもよい。TiC

14反応体とドーパントを予め混合した後にこれらを反応帯域へ導入することが好ましい。従って、層流拡散火炎反応器において、ドーパント蒸気も反応器の中芯部へ導入することが好ましい。

本発明で有用なドーパント類は、珪素、燐、ゲルマニウム、硼素、スズ、ニオブ、クロム、銀、金、パラジウム、アルミニウム、及びそれらの混合物を包含する。液体であり、蒸気相で反応系へ導入することができ、かつ上記した所望のドーパント元素を含んでいる限り、塩化物以外の化合物を使用することができるが（例えば、有機金属化合物を使用できる）、上述のドーパントは塩化物として反応系へ導入することが好ましい。これらのドーパント化合物の若干は、反応過程で酸化物になる。反応に際してスズまたはアルミニウムの使用は、二酸化チタン生成物中のルチの結晶相の生成を促進する傾向がある。また一方では、本発明方法において、ドーパントとして $\text{SiCl}_4$ の使用は、最終生成物中のアナターゼの存在を最大とし、また、粒径が最少（従って、最終生成物の比表面積が最大となる）となる傾向がある。本発明方法に使用するドーパントの量を選ぶに当たって、通常、所望の効果を発揮する最少量のドーパントを使用することが望ましい。例えば、四塩化ケイ素（ $\text{SiCl}_4$ ）ドーパントを使用する場合、反応系の $\text{TiCl}_4$ の量と比較したときに、反応混合物が約5モル%～約10モル%の $\text{SiCl}_4$ を含むことが好ましい。反応によって製造される生成物が光触媒反応用としては最適ではないだろうけれども、この範囲外の $\text{SiCl}_4$ レベルを使用することもできる。

ドーパントは、通常 $\text{TiCl}_4$ 反応体が反応系に導入されるのと同じ方法で反応系に導入される。特に、液体ドーパントを通して不活性ガス（即ち、本発明方法に使用される特定のドーパント及び他の反応物に対して不活性である）でバブリングすることによって蒸気相ドーパントを作り出し、次いで、ドーパント蒸気/ガスを反応帯域に導入することが好ましい。こうした観点で、使用するのに好ましいガスは、アルゴン、窒素、ヘリウム、クリプトン、塩素及びそれらの混合物を包含する。アルゴンが特に好ましい。反応帯域中のドーパント物質の濃度は、使用するガスの流量並びにバブリングされるガスが通過するドーパ

トの温度に依存する。この観点から、液体ドーパント中を通過するアルゴンの流量は約3～約50 cm<sup>3</sup>/分、反応帯域に入るドーパントの濃度は約 $7 \times 10^{-6}$ ～約 $1.4 \times 10^{-4}$ モル/分であることが好ましく、また、アルゴンが流入、即ちバブリングして通る液体ドーパントの温度は約-13℃～約25℃が好ましい。

#### 加熱工程

TiCl<sub>4</sub>蒸気、O<sub>2</sub>及び適宜ドーパントが、反応帯域中で混合されるとすぐに、得られた混合物を反応帯域の外部加熱により加熱する。本発明において、任意の熱源を使用することができる。例えば、電気抵抗を用いて反応帯域を加熱することができる。火炎反応器（拡散火炎反応器のような）においては、熱は燃焼によって供給される。層流拡散火炎反応器においては、反応器に供給される反応体を完全に取り囲むスリーブにおいて、燃料が反応器へ装入される。従って、燃料が反応帯域で点火されたとき、火炎の中央で混合されている反応体の周縁部で燃料は実質的に燃焼している（即ち、加熱は反応帯域の外側である）。この配置を使用すると〔即ち、層流拡散火炎反応器に供給される反応体（TiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>）を完全に取り囲むスリーブで、該反応器に燃料が供給される〕、製造される生成物の粒径は顕著に小さくなり、かつルチル含量も顕著に減少することが判った。更に、この配置を用い、そして反応条件を操作して前駆体物質濃度を下げ、火炎滞留時間を短くし、かつ火炎温度を下げることにより、極めて微細なアナターゼ型チタニア粉体を製造することができる。

本発明方法で使用される燃料は炭化水素物質、好ましくはメタン、アセチレン、プロパン、エタン、エチレンまたはそれらの混合物であることが好ましい。本発明において、メタンは、使用するのに最も好ましい燃料である。反応で使用され火炎は、殆どすすを含むことなく、燃料が完全燃焼をしていることを示す、可能な限り青色でなければならない。火炎は、通常約827℃（1100 K）～約1727℃（2000 K）の温度をもつ。

反応帯域中の水蒸気の存在は、製造される二酸化チタン生成物中のアナターゼ相の生成を促進し、それ故、本発明にとって望ましい。水蒸気は燃焼操

作中にその場で生成するのであり、本発明において、燃焼が、好ましい熱源である理由の1つである。非燃焼型熱源を本発明で使う場合は、反応器を通過させる反応混合物に水蒸気を加えることができる。

燃料は、約125～約400 cm<sup>3</sup>/分、好ましくは約150～300 cm<sup>3</sup>/分の流量で反応帯域へ導入される。反応器に入る燃料及び酸素の流量が多ければ多いほど、反応帯域の温度は高くなる。また、燃料及び酸素の流量を多くすると、滞留時間は短くなる。燃料（例えば、メタン）流量が最終生成物に及ぼす影響は制御可能であるが、比較的複雑である。比較的長い滞留時間では、製造される粉体の表面積は小さくなる。中程度の滞留時間では、メタンの流量は粒径に殆ど影響を及ぼさないが、一方、短い滞留時間では、製造される生成物の表面積はメタンの流量と共に増加する。メタンの流量が大きくなるにつれて火炎温度は高くなり、製造される粒子の焼結速度は速くなり、従って、粒径は大きくなる（表面積は小さくなる）。従って、火炎温度を高くすると、製造される生成物の粒径が大きくなり、ルチル含量も増える。

#### 捕集工程

本発明方法の最終工程は、製造された二酸化チタン粉体の捕集である。捕集は、フィルターを通過させるか、またはドラム上で捕集するような業界で公知の多くの方法で行うことができる。反応帯域のすぐ外側に配置されている金属（例えば、鋼またはニッケル）板上で粉体を捕集するのが好ましく、該金属板は、反応帯域を通過するガス、または火炎の周りの空気流が、製造された粒子を該金属板へ導くように取付られる。該金属板はバーナー口の上方約3～約12 cm、好ましくは約4～約10 cmに配置されるのが好ましい。また、製造された粒子は、ガラス繊維フィルターのようなフィルターによって捕集してもよく、その場合、必要ならば真空ポンプを追加してもよい。捕集は火炎温度より低い温度で行わなければならない。

本発明方法により製造された二酸化チタン粉体の特性を制御するに当たり、本発明方法においては本質的に2つの重要な変数があることを注目することが肝要である：反応温度及び反応帯域での滞留時間。勿論、反応温度は任意の



慣用の方法（例えば、燃料の素性、燃料の流量、酸素の流量）で制御される。反応帯域での滞留時間は、反応帯域に入る  $TiCl_4$  蒸気、酸素、燃料及びドーパント（使用する場合）の流量に基づいて制御される：例えば、これらの因子の合計流量が多ければ多いほど、反応帯域での滞留時間は短くなるだろう。反応温度が比較的低い場合〔即ち、約  $827^{\circ}C$  ( $1100K$ )  $\sim$  約  $1227^{\circ}C$  ( $1500K$ ) 及び／または滞留時間が比較的小さい場合（即ち、約  $0.075 \sim 0.1$  秒、約  $1900 \sim 2800 cm^3$  / 分の合計流量）、製造される二酸化チタン生成物は、通常アナターゼ相組成が多くかつ表面積が大きく、光触媒として使用するには優れたものとなる。また一方では、反応帯域における反応体の滞留時間が比較的小さい（即ち、約  $0.12 \sim 0.5$  秒、約  $500 \sim 1500 cm^3$  / 分の合計流量）、特に反応温度が比較的高い場合〔即ち、約  $827^{\circ}C$  ( $1100K$ )  $\sim$  約  $1727^{\circ}C$  ( $2000K$ )、特に約  $1227^{\circ}C$  ( $1500K$ )  $\sim$  約  $1727^{\circ}C$  ( $2000K$ )〕、製造される二酸化チタンは、ルチル相組成を多く含み、かつ表面積が比較的小さい。

本発明の特に好ましい実施態様では、コロナ放電電界が、燃焼が起こる（即ち、粒子が製造される場所）反応帯域を挟んで設置される。この操作は、前記のドーパント物質を使用する必要なしに、大表面積で、かつ低ルチル含量（高アナターゼ含量）をもつ高品位の二酸化チタン粒子を製造させる。ドーパントを使用することなくこのような結果を得ることができるという事実によって、ドーパントを必要とする操作よりも低コストの操作が得られ、また、ドーパントを使用した場合よりも高純度の生成物を製造できる。この操作を蒸気相火炎発生反応に広く応用すると、金属及び合金、並びにシリカ、チタニア、アルミナ、硼化物、窒化物、炭化物のようなセラミック粒子を製造できる。このような物質の例には、金属（鉄、アルミニウム、合金）、並びに酸化スズ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化珪素（シリカ）、酸化クロム、酸化鉄、酸化ゲルマニウム、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化銅または酸化バリウムのようなセラミック酸化物及びそれらの混合物を包含する。半導体のような混合型金属酸化物も調製できる。上述の物質は、コロナ放電電界の存在下で粒子を製造するための改良を伴う、業界で公知の蒸気相反応を用いて製造される。本発明方法は

、本明細書に記載された方法で酸化珪素及び二酸化チタン、なかでも特に二酸化チタン（チタニア）を調製するのに特に有用である。

使用する電界の特性（例えば、その配置、極性及び強度）は、製造される二酸化チタンの性質に重要な影響を与えることがある。特に、電界は、狭い領域に限られる電気力線を持つコロナ（即ち、尖端電極間の電圧勾配が或る臨界値を超えるとこの電極間で放電が起こる）でなければならない。2枚のプレート電極間の電界のような広い電界では、本発明の効果を発揮するのに必要な制御レベルを提供することはできない。本発明のこの実施態様において使用する電極は、通常ステンレス鋼、炭素、スズ、チタン、好ましくはステンレス鋼のような導電性物質よりなる針状の形状のものであり、その針状電極は少なくとも片方の端部が鋭い先端（直径約25～約150 $\mu$ m）好ましくは約50～約100 $\mu$ m）となっている。直径の小さい針状電極を使うと、それだけ低い電圧でコロナを発生できる。

両電極は、通常水平面（即ち、電界の方向が反応体の流れ方向とほぼ垂直となるように地面に平行に）の火炎の両側に設置され、両電極の間には燃焼が生ずる間隙がある。通常、電極の両尖端間の距離は約30～約60mm、好ましくは約35～約45mmである。電極の尖端の腐食を最小限に抑えるために電極の両尖端を火炎の外側に取付けなければならない。各電極の尖端は火炎から約4から10mm外側に取り付けるのが好ましい。電極の両尖端が離れ過ぎた状態で設置されると、コロナを発生させるのに必要な電圧が実用上高過ぎる。両電極は反応（燃焼）帯域内の垂直な軸上であれば位置を問わない。しかしながら、電極を火炎の最高温部〔即ち、セラミック（例えば、 $TiO_2$ ）粒子が実際に製造される地点〕と同じ高さに取り付けると最良の結果が得られる。これは、通常バーナー口の上方約0.5～約30mm、特に約1～約20mm、最も好ましくは約1mm～5mmに電極が配置されることを意味している。バーナー口に電極をより近づけて置くと、より小さい粒子（即ち、表面積が大きい）が生成する。

理論によって縛られようとは思わないが、電界は次のように反応に作用すると考えられる。火炎の中で生成した金属またはセラミック（例えば、二酸化チタン）粒子は、電界によって帯電される。粒子の電荷と電界との相互作用に

よって、この粒子が高温帯域から素速くはじき出されて、この粒子が高温帯域に、より長時間滞留した場合に生成したであろう粒子よりも、より微細な／より小さい粒子を生成する。次いで、この帯電された粒子は、より低温帯域（例えば、火炎の上方で）で再凝集する。このことにより、粒径が、より細かく（それ故に比表面積が大きい）、そしてルチルが、より少ない（従って、アナターゼが多い）結晶相を含む粒子となる。加えて、コロナ（特に高電圧における）は、コロナ風効果の結果として火炎を弱める作用をする。これによって、火炎中の滞留時間がより短くなり、粒径が、より小さく、そして $\text{TiO}_2$ の場合、アナターゼ含量が、より多い粒子が生成することになる。この効果と、カツツ (Katz) らの、燃焼に関する第23回（国際）シンポジウムの会報、燃焼研究所 (Proceedings of the Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute)、1733-1738頁（1990年）で発表されている効果とを対比することは有用である。カツツらの論文では、反応体を帯電させる平坦な金属スクリーンによって電界を提供した後に、反応体は反応帯域へ入る。反応帯域へ粒子が入るまでに、粒子に付着した電荷は相当消滅してしまった。更に、カツツらの論文の電極の配置では前述の反発メカニズムを得ることは不可能ではないにしても、難しい。カツツらは、電界の存在下で生成する粒子が、より大きくなることを報告していることを注目することが重要である。

本発明の好ましい実施態様で使用される電界は、単極型（正または負）でも二極型でもよい。電界は直流を用いて作られる。慣用のDC電源であればいずれでも使用できる。単極型コロナを発生するには、一方の電極をDC電源（正または負）に接続し、もう一方の電極を接地する。二極型コロナ放電の場合、一方の電極を正のDC電源に接続し、もう一方の電極を負のDC電源に接続する。本発明の実施態様において有用な印加電圧は約2～15 kV、好ましくは約4～12 kVである。この範囲内では電圧を高めるにつれて、製造される粒子はより小さくなる傾向にあり、 $\text{TiO}_2$ の場合、アナターゼ含量が増える傾向にある。勿論、必要にして（例えば、コロナを発生させかつ反応を開始させるのに必要な最少電圧）、かつ最適の電圧は、両電極間の配置と距離、電極の組成及び関連する反応の詳細に依って変動するだろう。通常、二極型電界よりも単極型電界で

の方が良好な結果が得られる傾向にある。火炎が正の帯電特性を持つ場合、正の電界が、より良好な結果を生ずる傾向にある。火炎が負の帯電特性を持つときは、負の電界が、より良好な結果を生ずる傾向にある。

通常、正の電界でも、負の電界でも、印加される電圧が増加するにつれて、製造される粒子のルチル含量は減少する。両電極の電圧（単極型電界の場合も二極型電極の場合も）が増加するにつれて、製造される粒子の比表面積は増加する。

本発明の反応における条件、特に反応温度及び滞留時間を操作することにより、或る範囲のアナターゼ相組成及び比表面積をもつ二酸化チタン粉体を製造することができ、それによって、二酸化チタン粉体は極めて広範囲の最終用途において有用なものとなる。二酸化チタン物質を光触媒（光酸化）反応における触媒として使用しようとするときは、二酸化チタン物質は、高アナターゼ相含量で、かつ比較的高い表面積をもつものでなければならない。光触媒による反応で使用するのに好ましい二酸化チタン物質は、少なくとも約80%のアナターゼ相（本発明の反応を用いると最高約100%までのアナターゼ相が可能である）及び少なくとも約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ （好ましくは約 $100\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは約 $110\sim 175\text{ m}^2/\text{g}$ ）の比表面積を含む。

次の実施例は単に説明を行うためのものであって、本発明の範囲を限定しようとするものではなく、この実施例によって本発明方法及び生成物を説明するものであることを理解されたい。

### 実施例

#### 実施例1

$\text{TiCl}_4$ の酸化／加水分解による二酸化チタン粉体の合成に拡散火炎反応器を使用する。この反応器は厚さ1mmの5本の同心型石英チューブから成る。中央のチューブの直径は2mmで、連続したチューブの間隔は1mmである。

乾燥アルゴンガス［ライト・ブラザーズ (Wright Brothers)、99.8%］を四塩化チタン［オールドリッチ (Aldrich)、99.9%］［温度

$=20^{\circ}\text{C}$  ( $293\text{K}$ ) ] の入ったガス-洗浄用瓶に通してバブリングさせ、火炎反応器の中央チューブを通して導入する。空気及びメタンを、各々、反応器の第2及び第3チューブを介して送る。火炎中での $\text{TiCl}_4$ の加水分解及び酸化によって製造された二酸化チタン粒子を、熱泳動によって約 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$  (4インチ $\times$ 4インチ) のステンレス鋼板上に捕集する。このステンレス鋼板は反応器口の上方5cmに配置されている。

$\text{TiCl}_4$ 洗气瓶を介して $200\text{cm}^3/\text{分}$ の定流量アルゴンを使用する。対応する $\text{TiCl}_4$ のモル流量は $1.4\times 10^{-4}$ モル/分である。質量流量コントローラー [エムケーエス・インスツルメンツ社 (MKS Instruments, Inc.) ] を用いて $\text{TiCl}_4$ 洗气瓶を通るアルゴン流の流量を測定する。空気、メタン及び $\text{Ar}/\text{SiCl}_4$ 流を測定するためにロータメータを使用する。火炎温度を測定するためにムライト質シースで断熱された約 $0.4\text{mm}$  ( $0.015$ インチ) ゲージの $\text{Pt}-\text{Rh}$ 熱電対 [オメガ・エンジニアリング (Omega Engineering) ] を使用する。

捕集された粒子の相組成を、 $\text{CuK}\alpha$ 照射を使うジーメンス (Siemens) D500回折装置のX線回折 (XRD) によって測定する。X線回折装置を用いるアナターゼ-ルチル混合物の定量分析 (Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer)、分析化学 (Analytical Chem.) 29:760頁 (1957年) に、スプル (Spurr) 及びマイヤーズ (Myers) によって記載されている、アナターゼ [アナターゼの $(101)$  反射に対する $2\theta=25.6$ ]、及びルチル [ルチルの $(110)$  反射に対する $2\theta=27.5$ ] に対応する最強ピークの相対強度から、試料中のルチル相とアナターゼ相の重量分率を算出する。粉体の比表面積を、BET法を用いて、 $-196^{\circ}\text{C}$  ( $77\text{K}$ ) における窒素吸着 [ジェミニ (Gemini) 2360, ミクロメトリックス (Micrometric s) ] によって測定する。粉体の形態分析にはフィリップス (Phillips) CM20インスツルメントの透過型電子顕微鏡法 (TEM) を使用する。

対応して測定する火炎温度及び滞留時間と共に下記の表1に示す4火炎条件で、二酸化チタン粉体を合成する。表2には、製造された粒子の比表面積

並びに粉体のルチル含量及びアナターゼ含量を示す。種々の火炎条件で製造した粉体を、F 1、F 2、F 3及びF 4として表示する。粉体F 1は、火炎での粒子の滞留時間が比較的長いので、比表面積が最も小さい ( $35 \text{ m}^2/\text{g}$ )。高い火炎温度で滞留時間が長いと、新たに生成する凝集体の合体が起こるので、一次粒子が大きくなり、その結果、比表面積が減少する。また一方では、滞留時間が短くかつ火炎温度が低いと、比較的小さい一次粒子の生成が容易になり、その結果、高表面積の粉体となる。粉体F 1では、製造された粉体のうちで最高のルチル含量 (13%) であり、一方、粉体F 2及びF 3は極めて僅かしかルチル相を含まず、そして粉体F 4は殆ど全てアナターゼである。粉体F 4は表面積が大きく、かつアナターゼ含量が極めて高いので、例えばフェノールの光酸化において優れた光触媒である。

表 1

火炎 #	メタン流量 ( $\text{cm}^3/\text{分}$ )	空気流量 (リットル/分)	火炎温度 $^{\circ}\text{C}$ (K)	滞留時間 ( $\times 10^{-3}$ 秒)
1	160	0.500	905(1178)	227
2	208	1.174	1027(1300)	136
3	277	1.433	1067(1340)	122
4	277	2.314	1167(1440)	75

表 2

粉体	B E T比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ルチル含量 (重量%)	アナターゼ含量 (重量%)
F 1	35	13	87
F 2	54	7	93
F 3	78	6.5	93.5
F 4	110	<0.1	>99.9

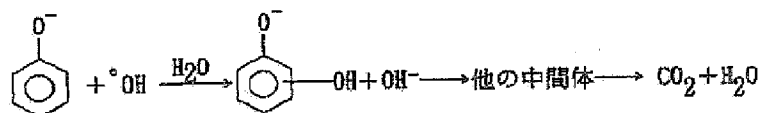
触媒として前記で調製したF 4二酸化チタン、及び目標分子としてフ

ェノールを用いて光触媒による酸化実験を行う。初期公称濃度1ミリモルのフェノール水溶液を使用する。反応器の使用容積は600  $\text{cm}^3$ である。反応を開始

する際に、水溶液のpHを3.5で制御する。使用する紫外線源は450Wの中圧水銀蒸気石英ランプ〔ハノビア (Hanovia) 〕である。このランプは、反応容器内の溶液中に浸漬している石英製冷却ジャケットの内部に取り付けられている。溶液中のTiO<sub>2</sub>粉体濃度は0.5g/リットルである。溶液温度を35～40℃に制御する。紫外線分光光度計を用いて120分にわたり溶液中のフェノールの濃度を監視する。

F4二酸化チタン粉体を使用すると、溶液中で酸素のバブリングせずに2時間以内にフェノール濃度が50%減少する。このことは優れた光触媒作用の性能を示している。

300～400nmの波長領域の紫外線を用いてTiO<sub>2</sub>粒子を照射すると、正孔と電子の対が発生する。これらは二酸化チタンに吸着されている化学種と反応して反応性ヒドロキシルラジカルを形成生成する。この反応性ヒドロキシルラジカルは次の反応によりフェノールを酸化する：



## 実施例2

実施例1に記載の装置及び分析方法を用いて、シリコンをドーブした二酸化チタンを次のように調製する。アルゴンガスを、ガス-洗浄瓶に入ったSiCl<sub>4</sub> [オールドリッチ (Aldrich)、99.9%]に通してバブリングした後、TiCl<sub>4</sub>を含むアルゴン流と混合する。SiCl<sub>4</sub>の温度及びアルゴンの流量を変化してSiCl<sub>4</sub>濃度を変化させることができる。Ar/TiCl<sub>4</sub>及びAr/SiCl<sub>4</sub>流を混合した後に、火炎に導入する。ガス混合物を反応用の火炎に移動する。室温で、SiCl<sub>4</sub>の蒸気圧は、TiCl<sub>4</sub>の蒸気圧よりもかなり高い。少量を導入するために、SiCl<sub>4</sub>の温度を氷-塩化ナトリウム混合物を用いて-11±1℃に維持する。アルゴンを定流量でハロゲン化物に通してバブ

リングしながら、行われる各実験の前後のハロゲン化物の重量を記録することに

より、ガス流中の $TiCl_4$ 及び $SiCl_4$ の濃度を測定する。例えば、反応帯域における $SiCl_4/TiCl_4$ モル比( $TiCl_4$ のモル%基準で)は、5%、10%、15%及び20%である。火炎に導入する $SiCl_4$ 量を増加すると、この反応で得られる粉体のルチル含量は減る傾向にある。従って、適切な操作条件及び制御を用いて、Siでのドーブを使用して製造される二酸化チタン粉体のアナターゼ含量及び比表面積を増加することができ、それによって光触媒として作用するための二酸化チタン粉体の能力を高めることができる。

### 実施例3

実施例1に記載の装置及び反応条件を用いて、本発明の好ましい実施態様に従って、コロナ電界の存在下で(ドーパントを使用せずに) $TiO_2$ を合成する。本実施例において、次の反応条件を使う：

$CH_4$ 流量=160 cm<sup>3</sup>/分

空気流量=0.5リットル/分

$TiCl_4$ モル流量= $1.4 \times 10^{-4}$ モル/分

火炎温度=905℃(1178K)

滞留時間=0.05~0.2秒(平均約0.1秒)

コロナ放電を発生させるのに使用する針状電極はステンレス鋼製であり、長さ5cmで、端部では尖端(直径で50~100μm)となっている。単極型コロナ放電の場合、一方の電極を電源に接続し、もう一方の電極を接地する。二極型コロナ放電の場合、一方の電極を正のDC電源に接続し、もう一方の電極を負のDC電源に接続する。使用する電源はスペルマン(Spellman)及びガンマ・ハイ・ボルテージ(Gamma High Voltage)により製造されている。電極は、水平に、バーナー口の上方1cmに配置する。電極間の距離は4cmで、各電極の尖端は火炎から約6mm離れている。印加電圧が4kVを超えると、両電極間でコロナが観察される。正、負及び二極型電界の状況から、電圧は0~10kVの間で変動させる。バーナー口の上方7cmのニッケル板上に二酸化チタン粉体試料を捕集する。製造された二酸化チタン粉体の比表面積及びルチル含量を実施例1に記載のように測定する。次の結果が得られた。



印加電圧	負極型		正極型		二極型
	比表面積	ルチル含量	比表面積	ルチル含量	比表面積
(kV)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(重量%)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(重量%)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0	35	17.5	35	17.5	35
4	44	17	42.5	16	
5	55	10	61		46
6	72	9	70	7	
7					66
8	73	6	75	7	
9	74	7.5			
10			76	6.5	

#### 実施例 4

珪素及びスズのハロゲン化物 ( $\text{SiCl}_4$  または  $\text{SnCl}_4$ ) の酸化/加水分解によって、シリカ及び酸化スズ粉体を合成するために予備混合型火炎反応器を使用する。 $\text{SiCl}_4$  の蒸気圧が高いので  $\text{SiCl}_4$  を  $0^\circ\text{C}$  ( $273\text{K}$ ) に保ち、一方、 $\text{SnCl}_4$  を室温 [ $20^\circ\text{C}$  ( $293\text{K}$ )] に保つ。反応器は、内径  $1.27\text{cm}$  ( $0.5$  インチ) のアルミナ製である。反応体 (メタン、空気、及び前駆体を含むアルゴンキャリアガス) は混合された後に火炎に入る。両針状電極をバーナー先端から  $0.1$  及び  $1.0\text{cm}$  に配置する。両針状電極の尖端間の距離は  $4\text{cm}$  で固定する。正極の DC 電源 [スペルマン (Spellman)] を用いて両針状電極の間にコロナを発生させる。反応器の先端から  $11.5\text{cm}$  に配置したガラス繊維フィルター [ゲルマン・サイエンティフィック (Gelman Scientific)] 上に粉体を捕集する。実施例 1 に記載のように、シリカ及びチタニア粉体の比表面積を得る。実験条件及び得られた結果を下記に示す:

メタン :  $237\text{cm}^3/\text{分}$   
 空気 :  $109.5\text{cm}^3/\text{分}$   
 アルゴン :  $200\text{cm}^3/\text{分}$   
 シリカ

前駆体 (SiCl<sub>4</sub>) 流量:  $8.3 \times 10^{-4}$  モル/分

比表面積 (m<sup>2</sup>/g)

バーナー先端からの針状電極の位置

電位 (kV)	0.1 cm	1.0 cm
1	129	129
5		127
6	171	144
7	215	
8	215	207
9		219

酸化スズ

前駆体 (SnCl<sub>4</sub>) 流量:  $2.6 \times 10^{-4}$  モル/分

比表面積 (m<sup>2</sup>/g)

バーナー先端からの針状電極の位置

電位 (kV)	0.1 cm	1.0 cm
0	13	13
5	13	14
6	16	13
8	19	16
9	23	16
10	34	17
11		18

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年5月28日

【補正内容】

#### 明細書

#### セラミック粉体、特に光触媒として有用な二酸化チタンの製造方法

ソティリス・エマニュエル・プラトシニス

スリニヴァス・ヴェムリー

ジョージ・ビー・フォトゥー

アンドレアス・グッチュ

#### 関連出願の相互参照

本願は、1994年8月31日に提出された米国特許出願番号第08/299,204号の一部継続出願である、1995年1月18日に提出された米国特許出願番号第08/373,980号の一部継続出願である。

#### 技術分野

本発明は、良く制御された結晶性及び表面積特性をもつ二酸化チタン粉体、二酸化珪素粉体及び酸化アルミニウム粉体、並びにその他のセラミック粉体を製造するための蒸気相法に関するものである。製造された物質は光化学反応において触媒として特に有用である。また、この製造方法は金属及び合金粉末を製造するのに有用である。

#### 発明の背景

二酸化チタン（チタニア）は、顔料、無機質膜、半導体において、並びにガス及び水の精製プロセスの光触媒として広く使用されている。年間、200万トンを超える二酸化チタンが製造されている；小粒径、狭い粒径分布、球状に近い粒子及び高純度という長所をもたらすエアロゾル法によってその大半は製造されている。また、エアロゾル法はエネルギー効率もよく、しかも従来の湿式化学操作に付随する多量の液体処理をしなくても済む。他方、従来のエアロゾル法は、極めて複雑で、しかも化学反応、粒子の核生成、凝縮、凝析、凝集、熱と物

#### 請求の範囲

1. 火炎反応器中での二酸化チタン粉体の製造方法において、(a) 反応帯域において、蒸気相 $TiCl_4$ 及び $O_2$ を混合する工程；(b) 炭化水素燃料の燃焼により形成される火炎を使用して前記反応帯域中の混合物を外部から加熱する工程；及び(c) 製造された二酸化チタン粉体を捕集する工程を備えてなることを特徴とする二酸化チタンの製造方法。

4. 蒸気相 $TiCl_4$ が不活性ガスを液体 $TiCl_4$ を通してバブリングすることにより形成される、請求項1記載の二酸化チタンの製造方法。

5. 不活性ガスがアルゴン、窒素、クリプトン、ヘリウム、塩素及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項4記載の二酸化チタンの製造方法。

6.  $TiCl_4$ 蒸気的气体流量が約 $100 \sim 300 \text{ cm}^3/\text{分}$ であり、反応器へ入る $TiCl_4$ の濃度が約 $7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/分である、請求項5記載の二酸化チタンの製造方法。

8.  $O_2$ を約 $0.3 \sim 5.5$ リットル/分の流量をもつ空気として導入する、請求項6記載の二酸化チタンの製造方法。

10. 反応器への燃料の流量が約 $125 \sim 400 \text{ cm}^3/\text{分}$ である、請求項8記載の二酸化チタンの製造方法。

11. 燃料がメタン、アセチレン、プロパン、エタン、エチレン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項10記載の二酸化チタンの製造方法。

12. 火炎が約 $827^\circ\text{C}$  ( $1100\text{K}$ )  $\sim$  約 $1727^\circ\text{C}$  ( $2000\text{K}$ ) の温度をもち、燃料の實質上完全燃焼を示す青色である、請求項11記載の二酸化チタンの製造方法。

13. 燃焼がメタンであり、 $TiCl_4$ 用のキャリアガスがアルゴンである、請求項12記載の二酸化チタンの製造方法。

14. 低温度 [約 $827^\circ\text{C}$  ( $1100\text{K}$ )  $\sim$  約 $1227^\circ\text{C}$  ( $1500\text{K}$ )] 及び反応帯域中の短滞留時間 (約 $0.075 \sim 0.1$ 秒) で行われる、請求項13記載の二酸化チタンの製造方法。

15. アルゴン流量が約150～約250 cm<sup>3</sup>/分であり、反応帯域中のTiCl<sub>4</sub>濃度が約 $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モル/分である、請求項14記載の二酸化チタンの製造方法。

16. 二酸化チタン粉体の製造方法において、(a) 反応帯域において、蒸気相TiCl<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、及び珪素、燐、ゲルマニウム、硼素、スズ、アルミニウム、ニオブ、クロム、銀、金、パラジウム及びそれらの混合物の化合物からなる群から選択されたドーパントを混合する工程；(b) 反応帯域中で混合物を外部から加熱する工程；及び(c) 形成された二酸化チタン粉体を捕集する工程を備えてなることを特徴とする二酸化チタンの製造方法。

17. 層流拡散火炎反応器中で行われ、かつドーパントが珪素、燐、ゲルマニウム、硼素、スズ、アルミニウム、ニオブ、クロム、銀、金、パラジウム及びそれらの混合物の塩化物からなる群から選択される、請求項16記載の二酸化チタンの製造方法。

18. 混合物が炭化水素燃料の燃焼により形成される火炎により加熱される、請求項17記載の二酸化チタンの製造方法。

19. ドーパントが四塩化珪素である、請求項18記載の二酸化チタンの製造方法。

20. 反応混合物がTiCl<sub>4</sub>量と対比してモル基準で約5%～約10%のSiCl<sub>4</sub>を含有する、請求項19記載の二酸化チタンの製造方法。

28. 反応帯域を挟んで、約2～約15 kVの電圧をもつコロナ電界がある、請求項1記載の二酸化チタンの製造方法。

29. 火炎反応器が層流拡散火炎反応器である、請求項28記載の二酸化チタンの製造方法。

30. コロナ電界が火炎の最高温度帯域に対応するバーナー口より上方で、火炎の両側に水平に設置された2つの針状電極の間に形成される、請求項29記

載の二酸化チタンの製造方法。

31. 針状電極の両尖端部間の距離が約30～60 mmである、請求項30記載の二酸化チタンの製造方法。

32. 電極がバーナー口より約0.5～30mm上方に位置している、請求項
- 31記載の二酸化チタンの製造方法。
33. 電界の電圧が約4～12kVである、請求項32記載の二酸化チタンの製造方法。
34. 電界が単極型である、請求項33記載の二酸化チタンの製造方法。
35. 反応帯域を挟んで、約2～15kVの電圧をもつコロナ電界がある、請求項11記載の二酸化チタンの製造方法。
36. 蒸気相反応における金属またはセラミック粒子の製造方法において、粒子がコロナ放電電界の存在下で形成されることを特徴とする方法。
37. シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、亜鉛酸化物、スズ酸化物、ゲルマニア、硼化物類、窒化物類、炭化物類及びそれらの混合物よりなる群から選択されたセラミック粒子が形成される、請求項36記載の二酸化チタンの方法。
38. 形成されたセラミック粒子がシリカ、チタニア及びスズ酸化物からなる群から選択される、請求項37記載の方法。
39. コロナ放電電界が針状電極間で形成される、請求項38記載の方法。
40. 両電極の距離が約30～60mmである、請求項39記載の方法。
41. コロナ放電電界が約4～12kVの電圧をもつ、請求項40記載の方法。
42. 反応が予備混合型火炎反応器、渦流型反応器及び層流拡散火炎反応器からなる群から選択された反応器中で行われる、請求項41記載の方法。
43. 反応が層流拡散火炎反応器中で行われる、請求項42記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Application No. PCT/US 95/10841
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C01G23/07 C01B13/28 C01G19/02 C01B33/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01G C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category <sup>1</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,707 389 (G.L.CABOT) 23 November 1949  see the whole document	1-3, 9, 11, 12, 16, 18
X	GB,A,916 250 (AMERICAN CYANAMID COMP) 20 November 1959 see page 2 - page 7	1-3, 11, 16-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007 no. 061 (C-156), 15 March 1983 & JP,A,57 209845 (NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA) 23 December 1982, see abstract	4, 5
X	EP,A,D 595 078 (DEGUSSA AG) 4 May 1994 see page 5	25-27
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<b>* Special categories of cited documents:</b> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 December 1995		27. 12. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5518 Patentlaan 2 NL - 1200 PS Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  LIBBERECHT, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/US 95/10841

C(Commission) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 419 351 (H. ZIRNGIBL) 31 December 1968 see the whole document	28,36-38
A	US,A,3 414 379 (R.J. WIGGINTON) 3 December 1968 see the whole document	28,36,42
A	GB,A,1 105 605 (BRITISH TITAN PRODUCTS) 29 April 1964 see the whole document	1,16,28,37

Form PCT/ISA/OIB (continuation of record sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat. Application No.  
 PCT/US 95/10841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-707389		NONE	
GB-A-918250		NONE	
EP-A-595078	04-05-94	DE-A- 4235996 JP-A- 6191848 US-A- 5451390	28-04-94 12-07-94 19-09-95
US-A-3419351	31-12-68	NONE	
US-A-3414379	03-12-68	BE-A- 664882 DE-A- 1592445 FR-E- 89609 GB-A- 1111411 NL-A- 6507087	01-10-65 17-12-70 26-05-67 06-12-65
GB-A-1105605		BE-A- 663194 CA-A- 944930 DE-A- 1542619 FR-A- 1449664 NL-A- 6505553	29-10-65 09-04-74 02-07-70 14-11-66 01-11-65

Form PCT/ISA/218 (patent family report) (July 1992)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	FI	
C 01 G 19/02		C 01 G 19/02	B
(31) 優先権主張番号	488, 694		
(32) 優先日	1995年6月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP		
(72) 発明者	フォッター、ジョージ・ビー アメリカ合衆国、オハイオ州 45290、シンシナティ、ローウェル・アベニュー・ナンバー 4 539		
(72) 発明者	グッチュ、アンドレアス ドイツ連邦共和国、76128 カルルスルーエ、ゼルデネックストラッセ 16		